



TITLE:

価電子状態から見た Cu 表面上における NO の反応性(Abstract_要旨)

AUTHOR(S):

塩足, 亮隼

CITATION:

塩足, 亮隼. 価電子状態から見た Cu 表面上における NO の反応性. 京都大学, 2015, 博士(理学)

ISSUE DATE:

2015-03-23

URL:

<https://doi.org/10.14989/doctor.k18813>

RIGHT:

学位規則第9条第2項により要約公開

(続紙 1)

京都大学	博士（理 学）	氏名	塩足 亮隼
論文題目	価電子状態から見た Cu 表面上における NO の反応性		
(論文内容の要旨)			
<p>一酸化窒素 (NO) は、その価電子軌道 ($2\pi^*$ 軌道) に一つの不対電子を有するフリーラジカルである。金属表面上における NO の構造や反応性の理解は、排ガスに含まれる窒素酸化物 (NO_x) を無毒化するための不均一触媒の反応メカニズムを解明に向けての重大な課題である。NO は金属表面上において解離吸着、分子状吸着、ダイマー化、N_2O 生成などによって様々な吸着構造を形成し、さらにそれらは表面の金属種や構造、温度、NO の吸着量、共吸着分子の存在によって大きく変化する。そのような NO の吸着構造の多様性は、不対電子の振る舞い、すなわち価電子状態によって決定づけられていると考えられる。</p> <p>本研究では、Cu 表面上に吸着した NO 単分子の価電子軌道を観測することによって、価電子軌道と吸着構造・反応性との相関を単分子レベルで調べた。実験は主として低温における走査トンネル顕微鏡 (STM) を用いた。STM イメージングによる原子分解能での直接観察だけでなく、走査トンネル分光 (STS) による局所状態密度分布の測定、STM 探針によって分子を任意方向に動かす「マニピュレーション」を用いることで、分子種の構造を明確に規定した状態で価電子状態を評価することを可能にした。NO 分子を取り巻く環境を単分子レベルで制御し、その際の価電子状態を測定することによって、NO が表面上で起こす様々な反応のメカニズムを解明することを試みた。</p> <p>面方位の異なる 3 種類の Cu 基板上に $\sim 15\text{ K}$ にて NO を吸着させ、STM 観察を行った。Cu(111) および Cu(001) 表面上の NO 単分子は、対称性の高い表面サイトへの吸着によって $2\pi^*$ 軌道の二重縮退が維持されている一方で、Cu(110) 表面上においては、NO の $2\pi^*$ 軌道が基板の異方性によって縮退が解かれていることが示された。さらに、$\sim 40\text{ K}$ 以上の Cu(110) 表面上においては、NO が大きく傾き、基板と強く相互作用した flat-lying 構造が安定であり、それを中間体とした解離反応 ($\text{NO} \rightarrow \text{N} + \text{O}$) が $\sim 140\text{ K}$ で進行することを振動分光測定によって明らかにした。</p> <p>また、NO と H_2O を共吸着した Cu(110) 表面上において、H_2O 分子による NO の還元反応を誘起することに成功した。STM 探針操作によって H_2O 単分子を NO 単分子に接近させた。その際、NO-H_2O 間の水素結合の形成に伴って、基板から NO の $2\pi^*$ 軌道への電子移動が起こることが示された。このことは、NO-H_2O 間の水素結合形成に伴って N-O 結合が弱められることを意味する。この複合体に更にもう一つの H_2O を接近させることで、最終的に N-O 結合が切断された。この反応は H_2O 分子の表面拡散によって低温 ($\sim 15\text{ K}$) においても自発的に進行することから、極めて反応障壁の低い NO 還元反応であることが示された。</p> <p>以上に示した通り、本研究では、Cu 表面に吸着した NO の吸着構造と反応性を、$2\pi^*$ 軌道の観測によって評価した。Cu 表面上の NO 分子の反応性は、吸着量や温度だけでなく、基板の構造や共吸着分子の存在に強く依存していることを単分子レベルで明らかにした。単分子の価電子状態を操作し、その物性を調べるという新しいアプローチによる STM 研究は、ナノスケールの表面物性研究の更なる発展に貢献するものであると考えられる。</p>			

(続紙2)

(論文審査の結果の要旨)

自動車の排ガス浄化触媒である、3元触媒の代替材料の探索は、環境問題の解決に向けた重要な課題である。当該申請論文は金属表面における一酸化窒素分子の吸着状態、電子状態を単分子レベルで評価し、その反応を制御することを達成したものであり、複雑な触媒反応を原子レベルで解明する糸口を見出した点に大きな学術的意義がある。

気相中の一酸化窒素は不対電子を有しており、これが表面反応において重要な役割を果たす。金属表面への吸着によってこの不対電子が残存するか、あるいは消失するか、という問いに答えることは表面化学の重要な課題の一つであった。申請者らは、銅表面において一酸化窒素の不対電子の波動関数を捉えることに初めて成功し、表面の構造によって波動関数の縮退が解ける、または解けないことを直接示した。この結果は不対電子の残存を直接証明するものであり、当該分野に与えたインパクトは非常に大きい。さらに、不対電子の残存・消失が表面温度に強く依存することを示しており、従来の実験結果との整合性についても言及している。

この結果を踏まえ、不対電子に起因する表面反応について研究を進めた。分子間相互作用を分子間距離の関数として調べ、不対電子が分子間で共有されて結合が生じる様子を可視化することに成功した。これは二つの波動関数から結合性・反結合性軌道が生成するという、量子論の基本原則を直接示したものであり、学術的意義は非常に大きい。反応の観点からも、一酸化窒素のダイマー化反応を直接示した点において重要であり、このような研究は精密な単分子レベルの実験によって初めて達成されたといえる。さらに、一酸化窒素と水分子の反応についても研究を進めた。水分子は実際の触媒条件下において表面上に存在する吸着種であり、それが一酸化窒素の表面反応に与える影響を原子レベルで理解することは、触媒のメカニズム解明、さらに新しい触媒設計の指針となりうる。実験の結果、水分子は一酸化窒素に対して表面特有の水素結合を形成し、窒素と酸素への解離反応を促進することが明らかとなった。特筆すべきは、一酸化窒素の解離(還元)反応が12 Kという極低温で進行するという点である。従来結果では、解離反応が進行するには200 K以上の温度が必要であり、このような低温で進行する新たな反応経路を見出すことは、触媒の理解と開発に繋がるものである。本論文の内容は既に4報が国際的な学術雑誌に掲載されており、その研究内容は高く評価されている。

よって、本論文は博士(理学)の学位論文として価値あるものと認める。また、平成27年1月13日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。

要旨公表可能日： 年 月 日以降